

L6 ANSWER 19 OF 24 CA COPYRIGHT 2006 ACS on STN
 AN 122:87744 CA
 ED Entered STN: 18 Feb 1995
 TI Admixtures for cement, and cement compositions
 containing the admixtures
 IN Kyogoku, Yasuhiro; Kanamori, Shinji; Ida, Makio; Mihara, Toshio
 PA Denki Kagaku Kogyo Kk, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF

DT Patent
 LA Japanese
 IC ICM C04B022-12
 ICS C04B022-14; C04B024-26; C04B028-02; C04B028-22
 CC 58-1 (Cement, Concrete, and Related Building Materials)
 FAN. CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 06256053	A2	19940913	JP 1993-39922	19930301
PRAI JP 1993-39922		19930301		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 06256053	ICM	C04B022-12
	ICS	C04B022-14; C04B024-26; C04B028-02; C04B028-22
	IPCI	C04B0022-12 [ICM,5]; C04B0022-14 [ICS,5]; C04B0024-26 [ICS,5]; C04B0028-02 [ICS,5]; C04B0028-22 [ICS,5]

AB Th admixts. contain latent hydraulic binders, Ca fluoroaluminates, inorg. sulfates, thickeners, and water reducing agents, and are mixed with cement to give the cement compns. Concrete prepared from a composition containing portland cement 56, fly ash 24, Ca fluoroaluminate 10, and II-type anhydrite 10 weight parts 460, water 158.1, fine aggregate 889, coarse aggregate 741, and Darex Super 100PHX (water reducing agent) 6.9 kg/m3, with addition of Me cellulose 20, and air-entraining agent 23 g/m3, had excellent workability and 3-, 7-, and 28-day compressive strength 260, 340, and 480 kg/cm2, resp.

ST calcium fluoroaluminate sulfate cement; fly ash calcium fluoroaluminate concrete

IT Concrete

- Cement
- fly ash
- water
- water reducing agent

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-256053

(43) 公開日 平成6年(1994)9月13日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 22/12				
22/14	C			
	A			
24/26	Z			
28/02				

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平5-39922	(71) 出願人	000003296 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号
(22) 出願日	平成5年(1993)3月1日	(72) 発明者	京極 康弘 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	金森 伸治 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内
		(72) 発明者	伊多 模夫 新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地 電気化学工業株式会社青海工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セメント混和材及びセメント組成物

(57) 【要約】

【目的】 土木・建築分野において使用されるセメント混和材及びセメント組成物を提供すること。

【構成】 潜在水硬性物質、カルシウムフロロアルミネート、無機硫酸塩、増粘剤、及び減水剤を主成分とするセメント混和材であり、セメントと該セメント混和材からなるセメント組成物を構成とする。

【効果】 本発明のセメント混和材を使用すると、強度発現性、特に、初期強度発現性が良好で、しかも流動性が良く、充填性が向上する等の効果を奏する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 潜在水硬性物質、カルシウムフロロアルミネート、無機硫酸塩、増粘剤、及び減水剤を主成分とするセメント混和材。

【請求項2】 セメントと請求項1記載のセメント混和材からなるセメント組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、土木・建築分野において使用されるセメント混和材及びセメント組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】 従来、セメントは、土木・建築分野で多量に使用され、セメントと骨材などからなるコンクリートを道路や建築構造物などに打設し、施工されている。

【0003】 そして、近年、現場作業員の確保の困難性や大規模施工の増加から、施工の省力化を目的として、増粘剤や減水剤を多量に配合し、かつ、フライアッシュや高炉スラグなどの潜在水硬性物質をセメントと置換した、締め固めの不要な、または、微振動で締め固めのできるコンクリート配合組成物が提案されている(特開平3-45522号公報、特開平3-237049号公報)。

【0004】 しかしながら、これらのコンクリート配合組成物は、強度発現性が損なわれる傾向にあるという課題があった。

【0005】 本発明者は係る現状に鑑み、強度発現性の改良について検討した結果、特定のセメント組成物が前記課題を解決することができるとの知見を得て本発明を完成するに至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明は、潜在水硬性物質、カルシウムフロロアルミネート、無機硫酸塩、増粘剤、及び減水剤を主成分とするセメント混和材であり、該セメント混和材とセメントからなるセメント組成物である。

【0007】 以下に本発明を詳しく説明する。

【0008】 本発明に係る潜在水硬性物質は、セメントと併用することによって、流動性、材料分離抵抗性、並びに、密実性を向上させるものであり、具体的には、シリカヒューム、フライアッシュ、及び高炉スラグ微粉末等のポゾラン物質が挙げられる。潜在水硬性物質の粉末度は、特に限定されるものではないが、ブレン値で4000cm²/g以上が好ましい。

【0009】 潜在水硬性物質の使用量は、セメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対して、10～65重量部が好ましい。10重量部未満では、セメント組成物の流動性や材料分離抵抗性が十分でなく、65重量部を超えると流動性が極端に低下する傾向がある。

【0010】 本発明で使用するセメントとは、例えば、

普通、早強、及び超早強等、JIS R5210やASTM C150などの国内外の工業規格で規定される各種ポルトランドセメントが挙げられる。

【0011】 本発明に係るカルシウムフロロアルミネートは、無機硫酸塩と併用して、初期強度の発現性を改良する急硬成分として使用されるもので、石灰質、アルミナ質、及びフッ化物を各々主成分とする各種原料を、焼成後の生成物中のCaO、Al₂O₃、及びCaF₂のモル比が、CaOを1とすると、Al₂O₃が0.65～1.5、CaF₂が0.01～0.32になるように配合し、1,000℃以上で焼成することにより得られる。実用的には、さらに粉碎、分級して、適当な粒度、例えば、ブレン値で1,000～8,000cm²/gにすることが好ましい。

【0012】 CaO、Al₂O₃、及びCaF₂の比率は、xCaO・yAl₂O₃・zCaF₂(ただし、x/y/z=1/0.65～1.5/0.01～0.32)で示される範囲であることが必要であり、さらに好ましくはxCaO・yAl₂O₃・zCaF₂(ただし、x/y/z=1/0.7～1.0/0.1～0.25)であり、この範囲外では本発明の目的である強度発現性が不十分となる傾向がある。

【0013】 焼成方法に関しては、特に限定されるものではないが、例えば、電気炉もしくはロータリーキルンなどを使用することが挙げられ、焼成時間も、特に限定されるものではない。焼成物の冷却方法についても、特に限定されるものではなく、例えば、水や高圧空気などによる急冷法や、放置による徐冷法などいずれの方法を用いることも可能である。

【0014】 また、生成物は結晶質あるいは非晶質を問わず、いずれも、使用することが可能であり、他の成分あるいは不純物の存在も特に限定されるものではない。特に工業プロセスを考えた場合、他の成分として工業原料よりSiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、MgO、及びSO₃等の混入が予想されるが、通常これらの混入量は20重量%未満であり、本発明のセメント組成物の物性を損なうものではない。

【0015】 本発明に係る無機硫酸塩とは、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の硫酸塩であり、例えば、無水、半水、並びに、二水の硫酸カルシウムが好ましいものとして挙げられ、その中でもII型無水セッコウのような、難溶性又は不溶性のものがより好ましい。

【0016】 無機硫酸塩の使用量は、カルシウムフロロアルミネート100重量部に対して、50～300重量部が好ましく、100～200重量部がより好ましい。50重量部未満では、強度発現が十分でなく、300重量部を超えるとセメント組成物の寸法安定性が悪くなる恐れがある。

【0017】 カルシウムフロロアルミネートと無機硫酸塩とからなる急硬成分の配合量は、セメント、潜在水硬性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に対して、5～30重量部が好ましく、20重量部程度がより好ましい。5重量部未満では、強度発現性が十分でなく、30重量部を超すとセメント組成物の流動性の保持が困難と

なる傾向がある。

【0018】本発明に係る増粘剤は、流動性の保持や材料分離を抑制するために使用されるもので、具体的には、水溶性高分子である、メチルセルロース系、ポリエチレングリコール系、エチレンオキサイド系、ポリアクリルアミド等のアクリル系、及びポリビニルアルコール系等が挙げられるが、既に、水中不分離性混和剤として市販されているものを使用することも可能である。

【0019】ここで、水中不分離性混和剤としては、例えば、セルロース系として、信越化学工業社製商品名「アスカクリーン」、竹本油脂社製商品名「アクアセッター」、及び電気化学工業社製商品名「デンカスタビコンA」等が挙げられ、アクリル系として、三共化成工業社製商品名「シーベター」や東亜合成化学社製商品名「アロンシークリートW」などが挙げられる。

【0020】これら増粘剤の使用量は、メーカーの指定量で良いが、通常コンクリート1 m^3 当たり、0.01~2kg程度が好ましく、目的や使用状況によって使用量を適宜変化することが好ましい。

【0021】本発明に係る減水剤は、特に制限されるものではないが、高性能減水剤、高性能AE減水剤、及び流動化剤の使用が好ましい。

【0022】高性能減水剤、高性能AE減水剤、及び流動化剤は、大別してナフタリン系、メラミン系、ポリカルボン酸系、及びアミノスルホン酸系等に分類される。その代表例としては、ナフタリン系として、花王社製商品名「マイティ2000WH」等及び電気化学工業社製商品名「デンカFT-500」や「デンカFT-80」などが挙げられ、メラミン系として、昭和電工社製「メルメントF-10」や日本シーカ社製商品名「シーカメント1000H」などが挙げられ、ポリカルボン酸系として、デンカグレース社製商品名「ダーレックススーパー100PHX」や「ダーレックススーパー200」及びエヌエムビー社商品名「レオビルドSP-8BS」などが挙げられ、アミノスルホン酸系として、藤沢薬品工業社製商品名「バリックFP-100U」等が挙げられる。その他、日曹マスタービルダーズ社、日本ゼオン社、神戸材料社、山陽国策パルプ社、竹本油脂社、福井化学工業社、及び第一工業製薬社等各社より同様の減水剤が市販されている。

【0023】これらの減水剤の使用量は、メーカーの指定の範囲で十分ではあるが、ナフタリン系やメラミン系は、セメント100重量部に対して、1~4重量部、ポリカルボン酸系やアミノスルホン酸系は1~2重量部が好ましいが、特に限定されるものではない。

【0024】さらに、本発明においては、モルタルやコンクリートに通常使用される骨材や他の混和材料を併用することも可能である。

【0025】他の混和材料としては、例えば、鋼繊維等の繊維類、ポリマーエマルジョンやラテックス、シリコーン樹脂などの澆水剤、着色剤、AE剤、防錆剤、塩化

カルシウムや珪酸ナトリウムなどの防水剤、並びに、防凍剤等が挙げられ、その中の一種又は二種以上を、本発明の目的を実質的に阻害しない量で併用することが可能である。

【0026】各材料の混合方法としては、特に、制限されるものではなく、各々の材料を施工時に混合してもよいし、予め一部もしくは全部を混合しておいても差し支えない。

【0027】また、その混合装置としては、特に制限されるものではないが、例えば、傾胴ミキサー、千代田技研工業社製オムニミキサー、V型ミキサー、ヘンシェルミキサー、及びナウターミキサー等の既存のいかなる攪拌装置も使用可能である。

【0028】本発明のセメント組成物を使用した施工については、従来のモルタルあるいはコンクリートの施工に準じればよく、特別な装置や工法などは必要としない。

【0029】

【実施例】以下実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0030】実施例1

セメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対して、潜在水硬性物質を30重量部、並びに、セメント、潜在水硬性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に対して、カルシウムフロロアルミネート/無機硫酸塩の重量比が表1に示すような割合の急硬成分を、20重量部使用して結合材を配合し、コンクリート中の結合材の単位量を460kg/ m^3 とし、その他の単位量を、水158.1kg/ m^3 、細骨材889kg/ m^3 、粗骨材741kg/ m^3 、増粘剤20g/ m^3 、減水剤6.9kg/ m^3 、及びAE剤23g/ m^3 としたコンクリートを調整した。このコンクリートの圧縮強度を測定してその強度発現性の、また、流動性の指標となるスランブフロー値とVF(S)値を測定してコンクリートの流動性の、さらには、急硬成分無添加の圧縮強度と比較勘案して初期強度改善性の、そして、VF(S)値から充填性の試験を実施した。結果を表1に併記する。

【0031】＜使用材料＞

セメント：電気化学工業社製普通ポルトランドセメント

潜在水硬性物質A：東北発電工業社製フライアッシュ

カルシウムフロロアルミネートa：市販炭酸カルシウム、市販アルミナ、及び試薬特級のフッ化カルシウムを混合し、電気炉を使用し、白金ルツボ中で1,700℃、2時間焼成後、水中に投入して急冷し、カルシウムフロロアルミネートの焼成物を得た。焼成物の組成はモル比でCaO/Al₂O₃/CaF₂=1/0.8/0.2で、粉碎してブレン値5,000 cm^2/g に調整。

カルシウムフロロアルミネートb：CaO/Al₂O₃/CaF₂=1/0.6/0.25、ブレン値5,000 cm^2/g

カルシウムフロロアルミネートc：CaO/Al₂O₃/CaF₂=1/0.9/0.2、ブレン値5,000 cm^2/g

無機硫酸塩：II型無水セッコウ、ブレン値5,000cm²/g

増粘剤：信越化学工業社製メチルセルロース

減水剤：デンカグレース社製商品名「ダーレックススーパー100PHX」主成分ポリカルボン酸

AE剤：デンカグレース社製商品名「AEA-S」

細骨材：新潟県姫川産、比重2.63、FM2.74

粗骨材：新潟県姫川産、比重2.67、FM6.94

【0032】＜測定方法＞

圧縮強度：JIS R 5201に従った。

スランブフロー値：財団法人、沿岸開発技術センターお

よび漁港漁村建設技術研究所発行、水中不分離性コンク

リート・マニュアル、付録1、「水中不分離性コンクリ

ートの試験、スランブフロー試験」に従い、コンクリー＊

＊トの広がり直角方向に2点測定した。

VF(S)値：土木学会制定案のV. F. コンシストメーターを用い、無振動でセメント組成物をシリンダー下部の孔から流出させ、流動が停止した時点での円筒容器内のセメント組成物上面の下がり測定し、これをVF(S)値とした。

初期強度改善性：急硬成分無添加の圧縮強度より高ければ○、低ければ×

充填性：無振動でのコンクリートの充填性について判定、VF(S)値20cm以上が◎、15cm以上が○、さらに、15cm未満が×

【0033】

【表1】

実験 No.	カルシウム フロロ アルミネート	無機 硫酸塩	圧縮強度 (kgf/cm ²)			スランブ フロー値 (cm)	VF(S) 値 (cm)	初期 強度 改善性	充填性	備 考
			3 日	7 日	28 日					
1-1	— 0	0	170	280	475	65×63	22.5	×	◎	比較例
1-2	a 100	0	160	265	460	55×53	15.5	×	○	比較例
1-3	a 100	50	240	330	460	62×64	20.5	○	◎	実施例
1-4	a 100	100	260	340	480	62×61	20.8	○	◎	実施例
1-5	a 100	200	265	350	485	62×63	21.5	○	◎	実施例
1-6	a 100	300	270	350	490	60×59	19.5	○	○	実施例
1-7	— 0	100	165	265	460	45×45	10.0	×	×	比較例
1-8	b 100	200	260	340	470	63×63	21.0	○	◎	実施例
1-9	c 100	200	265	350	480	61×62	21.3	○	◎	実施例

カルシウムフロロアルミネートと無機硫酸塩は(重量部)

初期強度改善性で、急硬成分無添加の圧縮強度より高強度のときは○、低強度のときは×

充填性で、VF(S)値20cm以上が◎、15cm以上が○、15cm未満が×

【0034】実施例2

セメント、潜在水硬性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に対して、カルシウムフロロアルミネート／無機硫酸塩の重量比が1／2の急硬成分20重量部、並びに、セメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対して、表2に示すように、潜在水硬性物質の種類と量を

変えたこと以外は実施例1と同様に行った。結果を表2に併記する。

【0035】＜使用材料＞

潜在水硬性物質B：高炉スラグ、ブレン値4,200cm²/g

【0036】

【表2】

実験 No.	潜在 水硬性 物質	圧縮強度 (kgf/cm ²)			スランブ フロー値 (cm)	VF(S) 値 (cm)	初期 強度 改善性	充填性	備 考
		3 日	7 日	28日					
2-1	- 0	305	390	510	48×48	14.5	○	×	比較例
2-2	A10	290	390	500	57×59	17.3	○	○	実施例
2-3	A50	240	330	465	63×64	21.3	○	◎	実施例
2-4	A65	220	320	440	55×56	18.5	○	○	実施例
2-5	B10	305	400	540	58×55	16.5	○	○	実施例
2-6	B30	280	360	520	62×64	20.5	○	◎	実施例
2-7	B50	260	335	515	60×60	20.3	○	◎	実施例
2-8	B65	220	330	500	55×54	17.3	○	○	実施例

潜在水硬性物質はセメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対する(重量部)
初期強度改善性で、急硬成分無添加の圧縮強度より高強度のときは○、低強度のときは×
充填性で、VF(S)値20cm以上が◎、15cm以上が○、15cm未満が×

【0037】実施例3

セメントと潜在水硬性物質の合計100重量部に対して、
潜在水硬性物質30重量部、並びに、セメント、潜在水硬
性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に対す
る、カルシウムフロロアルミネート/無機硫酸塩の重量*

*比が1/2の急硬成分の量を表3に示すように変えたこ
と以外は実施例1と同様に行った。結果を表3に併記す
る。
【0038】
【表3】

実験 No.	急硬 成分	圧縮強度 (kgf/cm ²)			スランブ フロー値 (cm)	VF(S) 値 (cm)	初期 強度 改善性	充填性	備 考
		3 日	7 日	28日					
1-1	0	170	280	475	65×63	22.5	×	◎	比較例
3-1	5	205	290	480	64×63	22.0	○	◎	実施例
3-2	10	220	335	480	63×62	21.5	○	◎	実施例
3-3	30	280	370	490	58×59	18.0	○	○	実施例

急硬成分は、セメント、潜在水硬性物質、及び急硬成分からなる結合材100重量部に
対する(重量部)
初期強度改善性で、急硬成分無添加の圧縮強度より高強度のときは○、低強度のときは×
充填性で、VF(S)値20cm以上が◎、15cm以上が○、15cm未満が×

【0039】

【発明の効果】本発明のセメント混和材を使用すると、

強度発現性、特に、初期強度発現性が良好で、しかも流
動性が良く、充填性が向上する等の効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 4 B 28/22

(72)発明者 三原 敏夫

新潟県西頸城郡青海町大字青海2209番地

電気化学工業株式会社青海工場内